

PENGARUH pH, ION ASING TERHADAP KINERJA ESI CdCl_3^- TIPE KAWAT TERLAPIS DAN APLIKASINYA

Rosalina Djatmika, Atikah*, Qonitah Fardiyah

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: atikah_chem@ub.ac.id

ABSTRAK

Elektroda Selektif Ion (ESI) CdCl_3^- tipe kawat terlapis dibuat dengan komposisi perbandingan (% berat) Aliquat 336- CdCl_3^- : polivinilklorida (PVC) : dibutilftalat (DBP) = 0,04 : 0,33 : 0,63 dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) dengan perbandingan b/v = 1 : 3 yang telah dikarakterisasi kinerjanya yang didasarkan pada harga Faktor Nernst. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh pH dan ion asing terhadap kinerja ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis untuk menentukan kadar kadmim dalam air limbah baterai. Pengaruh pH ditentukan dengan mengukur potensial larutan CdCl_3^- pada pH 1-7. Pengaruh ion asing ditentukan menggunakan metode larutan tercampur dengan konsentrasi ion asing NO_3^- dan H_2PO_4^- masing-masing 0,01 M dalam larutan ion utama CdCl_3^- dalam rentang konsentrasi 10^{-1} - 10^{-6} M. ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis diaplikasikan untuk menentukan kadar kadmium dalam air limbah baterai yang hasilnya dibandingkan dengan metoda standar spektrometri serapan atom (SSA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis dapat bekerja optimal pada pH 1-4 dan tidak terganggu dengan kehadiran ion asing NO_3^- dan H_2PO_4^- . Urutan selektifitas ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis terhadap ion asing adalah : $\text{CdCl}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. ESI CdCl_3^- digunakan untuk menentukan kadar ion kadmium pada air limbah baterai sebagai metoda alternatif selain metoda Spektrometri Serapan Atom (SSA). Diperoleh kadar kadmium sebesar $12,74 \pm 1,11$ ppm dengan memberikan akurasi sebesar 98,53% dan presisi sebesar 97,45%

Kata kunci : Aliquat 336- CdCl_3^- , potensiometri, membran

ABSTRACT

Coated Wire CdCl_3^- Ion Selective Electrode (CdCl_3^- ion CWE) were made with a composition ratio (% by weight) Aliquat-336- CdCl_3^- : PVC: DBP=0.04: 0.33: 0.63 dissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent with a ratio of 1:3 (w/v) which has characterized its performance based on the Nernst factor prices. The purpose of this research was to study the influence of pH and foreign ions on the performance of CdCl_3^- ion CWE determine cadmium levels in battery waste water. The influence of pH was determined by measuring the potential of CdCl_3^- ion solution in a concentration range of 10^{-1} - 10^{-6} M at pH 1-7. Effect of foreign ions was determined using the mixed solution method with foreign ions NO_3^- and H_2PO_4^- concentration of 0.01 M respectively and CdCl_3^- primary ion in a concentration range of 10^{-1} - 10^{-6} M. CdCl_3^- ion CWE was then applied to determine the levels of cadmium in waste water battery and their results were compared with standard methods of atomic absorption spectrometry (AAS). The results showed that coated wire CdCl_3^- ion selective electrode (CdCl_3^- ion CWE) can work optimally at pH 1-4 and was not disturbed by the presence of foreign ions NO_3^- and H_2PO_4^- . The sequence selectivity of CdCl_3^- ion CWE against foreign ion are: $\text{CdCl}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. CdCl_3^- ion CWE was applied to determined the levels of cadmium ion in the batteries waste water as an alternative method besides atomic absorption spectrometry method (AAS) on cadmium levels obtained for as much as 12.74 ± 1.11 ppm provide an accuracy of 98.53 % accuracy and precision of 97.45 %

Keywords: Aliquat 336- CdCl_3^- , membrane, potentiometry

PENDAHULUAN

Masalah lingkungan terutama di lingkungan perairan disebabkan oleh tercemarnya perairan oleh logam berat. Tercemarnya perairan ini berdampak pada kesehatan manusia yang mengkonsumsi ikan yang berasal dari perairan tercemar ataupun mengkonsumsi biota air lain yang hidup di perairan tercemar tersebut [1]. Salah satu logam berat yang sering mencemari perairan adalah logam kadmium (Cd). Konsentrasi maksimum logam Cd dalam perairan menurut Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 adalah sebesar 0,01 mg/L [2].

Salah satu metode analisis kadmium yang dapat digunakan adalah metode potensiometri dengan menggunakan Elektrode Selektif Ion (ESI) [3]. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Maulidyawati (2013) dan Wijanarko,(2013), ESI Cd (II) tersebut dapat bekerja optimal pada pH 4-6 dan kinerja ESI Cd (II) tidak dipengaruhi oleh adanya ion asing Hg^{2+} dan Cu^{2+} [4; 5].

Pada saat ini telah dikembangkan ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis oleh Shanti (2014). Berdasarkan penelitian tersebut, diperoleh komposisi perbandingan % berat optimal membran Aliquat 336- CdCl_3^- : PVC : DBP = 0,04 : 0,33 : 0,63 dalam pelarut THF dengan perbandingan b/v = 1 :3. ESI CdCl_3^- yang dihasilkan memiliki karakter antara lain: memiliki harga slope *Nernstian* sebesar 58,37 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M melalui perendaman dalam larutan CdCl_3^- 0,1 M selama 12 jam dan mempunyai limit deteksi 1,28 ppm. Membran yang digunakan dalam pembuatan ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis menggunakan ionofor aliquat 336- CdCl_3^- [6]. Aliquat 336- CdCl_3^- merupakan senyawa penukar ion cair yang sering digunakan dalam ekstraksi pelarut [7].

Untuk mengetahui kinerja ESI CdCl_3^- serta dapat diaplikasikan untuk analisis ion CdCl_3^- dalam sampel, dilakukan pengujian pengaruh pH dan ion asing terhadap kinerja ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis yang dihasilkan. Pengujian yang dilakukan berdasarkan pengukuran besaran karakteristik harga Faktor Nernst. Harga Faktor Nernst ESI CdCl_3^- dapat dihitung jika terjadi respon potensial. Respon potensial terjadi jika ion CdCl_3^- yang ada dalam larutan menembus batas antarmuka larutan-membran sehingga terjadi beda potensial [8]. Respon potensial ESI CdCl_3^- terhadap anion CdCl_3^- didasarkan pada reaksi pertukaran ion pada larutan dengan ion pada membran yang melibatkan kesetimbangan. Kesetimbangan ion CdCl_3^- dipengaruhi pH dan ion asing yang ada dalam larutan. Suasana asam dan basa dapat mempengaruhi kesetimbangan ion pada saat terjadi pertukaran ion tersebut sehingga adanya ion H^+ dan OH^- dalam larutan dapat mempengaruhi potensial yang dihasilkan.

Besarnya pengaruh ion asing terhadap ESI CdCl_3^- dinyatakan dalam K_{ij} . Jika $K_{ij} > 1$ maka ESI CdCl_3^- lebih merespon secara selektif terhadap ion asing daripada ion CdCl_3^- . Akan tetapi, jika $K_{ij} < 1$ maka ESI CdCl_3^- lebih merespon terhadap ion utama daripada ion pengganggu [8]. ESI CdCl_3^- yang telah dihasilkan diaplikasikan untuk penentuan kadar kadmium dalam sampel air limbah baterai buatan.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah padatan $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 36% (b/b), etanol 96% (b/b), KCl 0,1 M, HCl 0,1 M, Alliquat 336- CdCl_3^- , polimer PVC (Polivinilklorida), *plasticizer* DBP, pelarut THF, kawat Platina, padatan NaOH, akuades, padatan $\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$, padatan NaNO_3^- dan plastik polietilen. Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini: alat potensiometer (pH meter) Orion tipe 720, elektroda pembanding Ag/AgCl, statif, neraca analitik, pengaduk magnetik, stirrer, oven, pemanas listrik, botol sampel, botol semprot, bola hisap serta peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium kimia.

Prosedur

Prosedur Pembuatan ESI CdCl_3^- Tipe Kawat Terlapis

Kawat Pt dengan diameter 0,5 mm dan panjang ± 5 cm, pada salah satu ujungnya disambung dengan kabel koaksial RG-58 untuk menghubungkan ESI dengan potensiometer yang kemudian ditutup dengan plastik polietilen (PE). Ujung yang lain dicuci dalam larutan HNO_3 pekat, dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan etanol 96% (b/b). Setelah kawat Pt kering, dicelupkan dalam larutan membran yang tersusun dari bahan aktif Alliquat 336- CdCl_3^- : PVC : DBP = 0,04 : 0,33 : 0,63 dalam pelarut THF dengan perbandingan b/v = 1 : 3 hingga mencapai ketebalan 0,1 – 0,2 mm.

Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI CdCl_3^- Tipe Kawat Terlapis

Larutan uji CdCl_3^- pH 1-7 dibuat dengan menambahkan larutan HCl 0.1M/NaOH 0,1 M tetes demi tetes pada larutan CdCl_3^- 1×10^{-1} M - 1×10^{-6} M dan dikondisikan pada pH 1-7 dengan pHmeter. Diukur potensial larutan uji CdCl_3^- 1×10^{-1} M - 1×10^{-6} M pH 1-7 hingga diperoleh data potensial yang digunakan untuk menentukan harga Faktor Nernst.

Pengaruh Ion Asing Terhadap Kinerja ESI CdCl_3^- Tipe Kawat Terlapis

Penentuan pengaruh ion asing terhadap ESI CdCl_3^- dilakukan dengan metode larutan tercampur. Ion asing yang digunakan ion NO_3^- dan ion H_2PO_4^- dengan konsentrasi 0,01 M. Pengukuran potensial ESI dilakukan dengan tiga kali pengulangan dan ditentukan harga

koefisien selektifitas (K_{ij}). Jika $K_{ij} < 1$ berarti elektrode lebih selektif terhadap ion utama dan jika nilai $K_{ij} > 1$ berarti elektrode lebih selektif terhadap ion pengganggu.

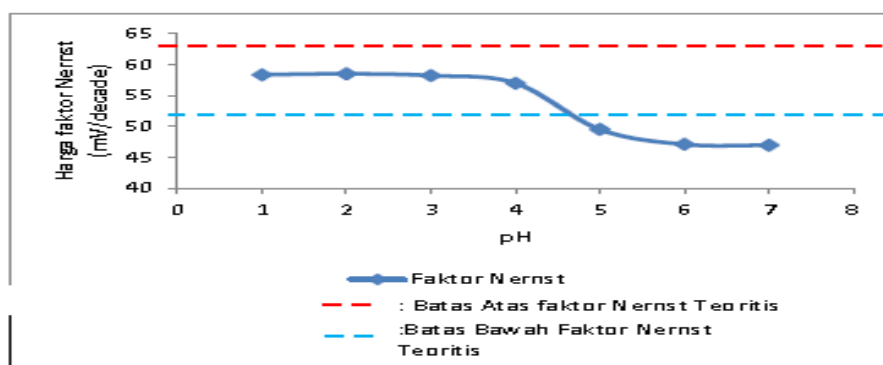
Aplikasi ESI CdCl_3^- Pada Air Limbah Baterai

Air limbah baterai buatan dibuat dengan merendam baterai bekas pada wadah yang berisi air sehingga air akan tercemar oleh ion Cd^{2+} . Kadar ion kadmium di dalam air ditentukan dengan metode potensiometri dengan menggunakan ESI CdCl_3^- selanjutnya dibandingkan dengan hasil pengukuran air sampel dengan menggunakan metoda SSA untuk mengetahui apakah kedua metoda memiliki akurasi dan presisi sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI CdCl_3^- Tipe Kawat Terlapis

Pengaruh pH terhadap kinerja ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis dilakukan dengan pengamatan perubahan harga faktor nernst melalui pengukuran potensial larutan CdCl_3^- pada rentang konsentrasi 10^{-6} - 10^{-1} M dan pada rentang pH 1–7. Potensial terukur selanjutnya dibuat kurva hubungan antara pH dengan harga faktor Nernst yang disajikan dalam Gambar 1. Terganggunya kinerja ESI CdCl_3^- dapat diketahui berdasarkan adanya penyimpangan nilai Faktor Nernst dari nilai teoritis. Berdasarkan data Gambar 1 diketahui bahwa ESI CdCl_3^- mampu merespon ion CdCl_3^- pada analit dengan baik pada rentang pH 1-4 yang ditunjukkan dengan harga Faktor Nernst yang masih dalam rentang yang diperbolehkan yaitu $59,02 \pm 5$ mV/dekade. Hal ini dikarenakan adanya kesetimbangan pertukaran ion CdCl_3^- pada larutan dengan ion CdCl_3^- yang terikat pada gugus aktif ($\text{RR}'_3\text{N}$) pada membran. ESI CdCl_3^- tidak dapat bekerja dengan baik pada pH 5-7 yang ditunjukkan dengan adanya penyimpangan Faktor Nernst teoritis. Adanya penyimpangan Faktor Nernst ini dimungkinkan karena adanya perubahan spesi ion kadmium dalam analit karena berlebihnya jumlah ion OH^- sehingga terbentuk endapan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dan mengganggu kinerja ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis.

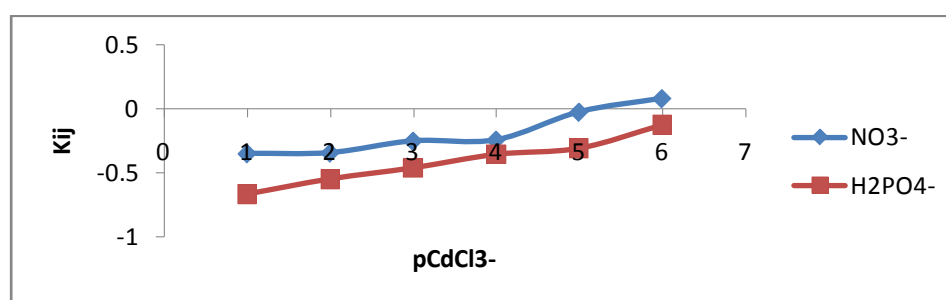


Gambar1 :Pengaruh pH terhadap kinerja ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis

Pada pH 2 hingga pH 1 terjadi penurunan harga faktor Nernst walaupun masih dalam rentang faktor Nernst teoritis ($59,02 \pm 5$ mV/dekade). Hal ini dikarenakan pada pH yang terdapat jumlah ion H^+ yang berlebih di dalam larutan analit sehingga menambah jumlah koion dalam larutan sehingga ion $CdCl_3^-$ dari larutan tidak hanya terikat pada gugus aktif membran tetapi juga terikat pada ion H^+ sebagai molekul.

Pengaruh Ion Asing terhadap Kinerja ESI $CdCl_3^-$ Tipe Kawat Terlapis

Pada penelitian ini, ion pengganggu yang digunakan adalah ion NO_3^- , dan $H_2PO_4^-$. Penentuan koefisien selektifitas dilakukan dengan metode larutan tercampur. Selektifitas ESI $CdCl_3^-$ ditunjukkan dengan harga koefisien selektivitas (K_{ij}).



Gambar 2. Kurva hubungan K_{ij} dengan $CdCl_3^-$

Hasil pengukuran potensial ESI $CdCl_3^-$ dengan adanya ion asing NO_3^- , $H_2PO_4^-$, selanjutnya dihitung harga K_{ij} dan dibuat kurva hubungan antara harga K_{ij} dengan $pCdCl_3^-$ yang disajikan pada Gambar 2. Berdasarkan data dalam Gambar 2, dapat diketahui bahwa K_{ij} dipengaruhi oleh konsentrasi ion $CdCl_3^-$. Larutan $CdCl_3^-$ dengan konsentrasi kecil akan mudah terganggu oleh kehadiran ion asing. Pada saat konsentrasi larutan $CdCl_3^-$ rendah, jumlah ion $CdCl_3^-$ dalam larutan dan membran rendah, sehingga membran bermuatan positif. Untuk menetralkan muatannya tersebut, maka membran merespon anion lain sehingga harga K_{ij} juga semakin besar. ESI lebih selektif terhadap anion yang lebih hidrofobik yang memiliki kelarutan kecil dan jari-jari besar, memiliki harga ΔH_{hyd}^o kecil sehingga mudah berikatan dengan gugus aktif membran dan mengganggu kinerja membran ESI $CdCl_3^-$.

Ion NO_3^- mempunyai jari-jari ion yang lebih besar dibanding jari-jari ion $H_2PO_4^-$, sehingga NO_3^- bersifat lebih hidrofobik dan mempunyai ΔH_{hyd}^o lebih kecil daripada $H_2PO_4^-$. Kecilnya ΔH_{hyd}^o NO_3^- menyebabkan mobilitas ion-ion menjadi besar sehingga anion NO_3^- menjadi lebih mudah bergerak dan terdifusi menuju membran sehingga ion NO_3^- lebih mengganggu kinerja ESI $CdCl_3^-$. Ion $H_2PO_4^-$ mempunyai kelarutan yang lebih besar daripada ion NO_3^- sehingga $H_2PO_4^-$ lebih mudah larut dan menyebabkan ion $H_2PO_4^-$ sulit terikat pada

gugus aktif membran sehingga mempunyai selektivitas yang kecil. urutan selektifitas ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis terhadap ion asing adalah : $\text{CdCl}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Aplikasi ESI CdCl_3^- Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Kadar Kadmium dalam Air Limbah Baterai Buatan

Untuk mengetahui kinerja ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis, maka ESI CdCl_3^- diaplikasikan untuk menentukan kadar kadmium dalam air limbah baterai buatan. Hasil pengukuran dengan metode potensiometri ini selanjutnya akan dibandingkan dengan metode standar Spektrofotometri.

Hasil pengukuran dengan metode potensiometri maupun dengan metode standar Spektrofotometer disajikan dalam Tabel 1.

Spektrofotometri				Potensiometri			
ppm \pm SD	CV	Presisi	Akurasi	ppm \pm SD	CV	Presisi	Akurasi
12,7 \pm 0,057	0,45	99,5	99,9	13,6 \pm 0,34	2,54	97,45	98,98

Tabel 1. Perbandingan Hasil Pengukuran $[\text{Cd}^{2+}]$ Pada Air Limbah Baterai Buatan Secara Potensiometri dan Spektrofotometri Serapan Atom

Berdasarkan data dalam Tabel 1 , kedua metode mempunyai presisi dan akurasi $> 90\%$ yang membuktikan bahwa kedua metode memiliki akurasi dan presisi yang sama. Untuk mengetahui metoda yang lebih baik untuk digunakan dalam menentukan kadar kadmium, dilakukan uji t. Berdasarkan perhitungan didapatkan t_{hitung} sebesar 0,674 sedangkan t_{tabel} pada $\alpha=0,05$ dan derajat kebebasan= 2, yaitu 2,920, sehingga $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$ yang menunjukkan bahwa metode potensiometri memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode standar spektrofotometri Serapan Atom. Hal tersebut menunjukan bahwa metode potensiometri dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk penentuan kadar kadmium selain menggunakan metode Spektrofotometri Serapan Atom.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa ESI CdCl_3^- dapat bekerja optimal pada pH 1-4 dan urutan selektifitas ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis terhadap ion asing adalah : $\text{CdCl}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Metode potensiometri dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk penentuan kadar kadmium selain menggunakan metode Spektrofotometri Serapan Atom.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anggraini, E., 2007, *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis Untuk mendeteksi Pb dalam Air Limbah*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang
2. Peraturan pemerintah No. 82 tahun 2001, *Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air*
3. Wang, J., 2006, *Analytical Electrochemistry*, 3th ed., John Willey & Sons inc. New York
4. Maulidyawati, Titin. 2013, *Pengaruh Ph Dan Temperatur Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion $Cd(Ii)$ Tipe Kawat Terlapis Berbasis D2EHPA* Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang
5. Wijarnako, Aris., 2013, *Pengaruh Ion Asing Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion (Esi) $Cd(Ii)$ Tipe Kawat Terlapis Berbasis D2EHPA Serta Aplikasinya Pada Penentuan Kadar Kadmium Dalam Air Sungai*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang
6. Puspitaningrum, Shanti. 2014, *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion $CdCl_3^-$ Tipe Kawat Terlapis Berbasis Aliquat 336- $CdCl_3^-$* , Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang
7. Choi, Y.W. dan S.H. Moon, 2004, *Determination of Cr(VI) Using Ion Selective Electrode with SLMs Containing Aliquat336*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 163-178.
8. Nurmawati, Efa., 2007, *Pengaruh Ion Asing, Ph Dan Suhu Terhadap Kinerja Elektrode Selektif Ion $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang